

E
#4

昭59—219365

発明の数	1
審査請求	未請求

(全 10 頁)

⑦出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
⑧代 理 人 弁理士 本多堅

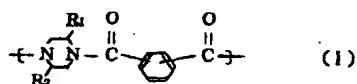
⑦代理人 弁理士 本多堅

1. 発明の名称

ポリエステルアミド系共重合体樹脂組成物

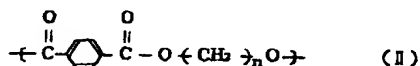
2. 特許請求の範囲

(1) (A) 下記一般式 (1) で表わされるアミド単位からなるポリアミドブロック 0.05~20 重量%と、



(R₁, R₂は水素あるいはメチル基を認む)

下記一般式(II)で表わされるエステル単位からなるポリエステルブロック99.95~80重量%



(n は 2 ~ 4 の整数を表わす)

とより構成される固有粘度 0.5 以上のランダム型ブロック共重合体であつて、かつ上記ポリアミドブロックはアミド単位の平均連続繰り返し数が 2~40 であるポリエステルアミド

系共重合体 100重量部

(B) 強化主元仕充填物質 10~140重量部

(9) 炭素数7~25のカルボン酸のナトリウム塩もしくはカリウム塩、又はカルボキシ基を含有する重合体のナトリウム塩もしくはカリウム塩 0.05~20重量部

及び

(D) 一般式 $R_1O \leftarrow R_2O \rightarrow R_1'$

(ただし R_1, R_1' は H または低級アルキル基を表わし、 R_2 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表わす。また、 n は 5 以上の整数である。)

て表わされる ポリアルキレングリコール 0.1 ~
10 重量部

より構成されるポリエステルアミド系共重合体樹脂組成物。

(2) (C)成分がカルギキシル基を含有する重合体のナトリウム塩もしくはカリウム塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) (イ)成分の R_1 及び R_1' が低級アルキル基である
特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (4) 成分(A)においてポリアミドブロックを構成するジカルボン酸残基の少なくとも30モルがイソフタル酸及び/またはオルソフタル酸残基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (5) 成分(A)においてポリアミドブロックのアミド単位の平均連続繰り返し数が2~5である特許請求の範囲第5項記載の組成物。
- (6) 成分(A)においてポリアミドブロックを構成するジカルボン酸残基の30モル以上がイソフタル酸残基であり、残部がテレフタル酸残基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (7) 成分(A)においてポリアミドブロックの含有量が0.1~5重量%である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (8) 成分(A)においてポリアミドブロックの含有量が0.2~2重量%である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (9) 成分(A)においてポリアミドブロックのジアミン残基がビベラジン残基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (10) 成分(A)においてポリエステルブロックのジオール残基のnが2である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた成形性と物性を有するファイラー充填・強化ポリエステルアミド系共重合体樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、100℃以下の低温金型温度における成形で優れた成形性を示すと共に力学的強度の改善された成形品を与える新規なファイラー充填・強化ポリエステルアミド系共重合体組成物に関する。

ポリエチレンテレフタレート(以下PETと称する)は耐熱性、耐薬品性、機械的性質、電気的性質などに優れ、繊維、フィルムなどとして多くの工業製品に使用されている。特にガラス繊維等の無機ファイラーで強化したPETは、熱的性質、機械的性質において著しく向上したものとなるが故に、近年エンジニアリング・プラスチック等の用途に広く用いられている。

しかしながらファイラー強化PETを射出成形用

途に使用しようとする場合、PETの結晶化挙動に原因して成形上および物性上の大きな欠点があることが知られている。すなわち、PETは低温における結晶化速度が小さいため、例えば130℃以下の金型温度で射出成形した場合に結晶化のよく進んだ成形品は得難く、表面硬度に乏しい成形品しか得られない。しかも、得られた成形品を2次転移点以上の温度で使用すると、結晶化が進行するため、形状安定性が不良となる。また、金型内で均一に結晶化しないことによる表面荒れも起こり、射出成形用樹脂としては多くの問題点を有していた。さらに金型温度を50℃前後にして成形を行ない、PETがほとんど結晶化していない成形品を得た後、熱処理する方法が一部では行なわれているが、この方法は作業能率が悪いばかりでなく、熱処理により結晶化して成形品が体積収縮したり変形するなどの欠点を有している。したがってPETの成形は通常は130℃以上の金型温度の得られる特殊な成形機を用いて行なわれているが、そのような成形機は一般的でないため、

一般に使用される金型温度90~110℃以下の成形機を用いて良好な成形のできるPET樹脂が望まれていた。

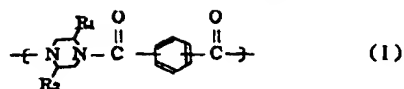
上記の問題を解決せんがために、PETの低温における結晶化速度を向上させるための種々の方法が提案されている。特公昭47-3027号公報においては、石膏またはタルクとポリアルキレングリコールのジエーテルとをポリエステルに混合する方法が提案されているが、この方法で得られるPETは通常のPETに比べて成形性が改良されているものの、改良効果が不十分なため、100℃以下の金型を使用して成形することは困難である。また、特開昭54-158452号においては、長鎖脂肪族カルボン酸のナトリウムまたはカリウム塩あるいは懸濁しているカルボキシル基を有する有機重合体のナトリウムまたはカリウム塩と芳香族カルボン酸エステルとをPETに混合する方法が提案されている。この方法では、100℃以下の金型を用いた成形が可能であるが、成形時に添加剤の蒸発が起こりやすく、白濁を発生して作

塑性を低下させることがしばしば起こるだけでなく、成形物の表面光沢をも悪化させる欠点を有している。その他種々の方法が提案されているが、いずれも成形性の改良効果が充分でないものであった。

本発明者らは、PETの結晶化を100℃以下の金型温度においても充分に進行せしめ得るような低温結晶化促進効果を有し、しかも上述したような欠点を有さない添加剤を得るべく種々検討した結果、PETを特定の構造を持つポリアミドオリゴマーで変性したポリエステルアミド共重合体に強化または充填物、炭素数7~25のカルボン酸のナトリウム塩もしくはカリウム塩、またはカルボキシ基を有する重合体のナトリウムもしくはカリウム塩、及びポリアルキレングリコール系化合物を併用することにより目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

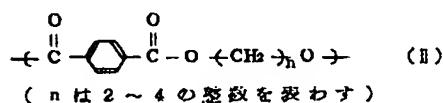
すなわち、本発明は、

(A) 下記一般式(1)で表わされるアミド単位からなるポリアミドブロック0.05~20重量部と、



(R₁, R₂は水素あるいはメチル基を表わす)

下記一般式(B)で表わされるエステル単位からなるポリエステルブロック99.95~80重量部



とより構成される固有粘度0.5以上のランダム型ブロック共重合体であつて、かつ上記ポリアミドブロックはアミド単位の平均連続繰り返し数が2~40であるポリエステルアミド系共重合体100重量部

(B) 強化または充填物質 10~140重量部

(C) 炭素数7~25のカルボン酸のナトリウム塩もしくはカリウム塩、又はカルボキシ基を含有する重合体のナトリウム塩もしくはカリウム塩0.05~20重量部及び

(D) 一般式 $\text{R}_1\text{O} - (\text{R}_2\text{O})_n - \text{R}_1$

(ただしR₁, R₂はHまたは低級アルキル基を表わし、R₂は炭素数2~4のアルキレン基を表わす。また、nは5以上の整数である。)

で表わされるポリアルキレングリコール0.1~10重量部

より構成されるポリエステルアミド系共重合体組成物である。

本発明においてポリエステルアミド系共重合体を構成するポリエステルブロックは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と炭素数2~4の直鎖脂肪族ジオールから得られる芳香族ポリエステルであり、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのうちのいずれかである。これらのなかでも、特に高強度、高弾性率の成形物が得られる点で、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。これらの芳香族ポリエステルはテレフタル酸成分及び/またはジオール成分の20モル%までを他のジカルボン酸やジオールで置き換えたもの

であつてもよい。そのようなジカルボン酸としてはイソフタル酸、オルソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等を、ジオールとしては、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等をあげることができる。

本発明においては、ポリアミドブロックを構成するアミド単位は、ジカルボン酸成分がイソフタル酸、オルソフタル酸またはテレフタル酸のいずれかである。そして、ジカルボン酸成分の少なくとも30モル%がイソフタル酸及び/またはオルソフタル酸からなる場合には、後述するように共重合反応をきわめて容易に行うことができるので好ましい。また、ジアミン成分はビペラジンまたはその環置換誘導体である。ビペラジンの環置換誘導体としてはメチルビペラジン及びtrans-2,5-ジメチルビペラジンをあげることができる。こ

これらのアミド単位を成するジカルボン酸成分は、その40モル%未満を他のジカルボン酸例えばシユウ酸、コハク酸及びアジピン酸等で置き換えることができる。またジアミン成分の10モル%未満を他のジアミン、例えばo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、3,4-トルエンジアミン、1,5-ナフチレンジアミン、1,8-ナフチレンジアミン、p,p'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、イソフタリツクジヒドラジド、テレフタリツクジヒドラジド等の芳香族ジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン等の脂環族ジアミンおよびヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン等で置き換えても差し支えない。

本発明においては、ポリアミドブロックはアミド単位の(数)平均連続繰り返し数が2以上であることが必要である。平均連続繰り返し数が2より

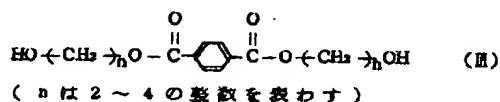
小さい場合には効果の発現が充分でなく、低温金型での結晶化速度の大きい共重合体を得ることができない。上限については特に厳密に規定されるものではないが、40より大きくなるとポリエステルとの共重合が困難になるので好ましくない。また、ポリエステルブロックについては平均連続繰り返し数には特に制限はないが、20~500程度が好ましい。

本発明において用いられるポリエステルアミド系共重合体は、ポリアミドブロック0.05~20重量%とポリエステルブロック99.95~80重量%より構成されることが必要である。ポリアミドブロックの量が0.05重量%より少ないと効果の発現が充分でなくなる。0.05重量%以上では効果の発現が顕著になり特に0.1重量%以上では共重合量が変わつてもほぼ同等の低温結晶化速度を有する共重合体を得られる。このように本発明においてはポリアミドブロックが少量でも充分な効果が得られる点に大きな特徴がある。また、ポリアミドブロックの量が20重量%を超えると重合合

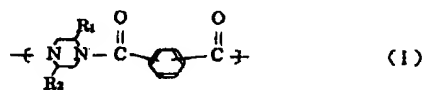
反応が進みにくくなり、高重合度の共重合体を得られなくなるので好ましくない。したがってポリアミドブロックの共重合割合は0.05~20重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.1~5重量%、特に好ましくは0.2~2重量%である。

本発明において用いられるポリエステルアミド系共重合体は、25℃フェノール/テトラクロルエタン(1/1容積比)中で測定した固有粘度が0.5以上であることが必要である。固有粘度が0.5未満では実用上十分な性能を有するものが得られない。また、上限については特に制限はないが、固有粘度が2.0以上になると実用上製造がむずかしくなる。

本発明において用いられるポリエステルアミド系共重合体は、以下に述べる方法により製造することができる。すなわち、下記(II)式で表わされるポリエステル前駆体



あるいはその低重合合物に、(I)式で表わされる繰り返し単位を有する平均重合度2~40のポリアミドオリゴマー



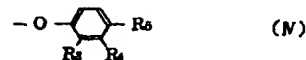
(R₁, R₂は水素あるいはメチル基を表わす)

を溶解せしめた後、重合反応を行なうことにより製造される。(II)式で表わされるポリエステル前駆体あるいはその低重合合物は、ポリエステルの製造原料すなわちテレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールとをエステル化反応あるいはエステル交換反応せしめることにより製造することができる。エステル化反応あるいはエステル交換反応は、通常ポリエステルの製造において採用される条件で行なうことができる。得られたポリエステル前駆体あるいはその低重合合物の融液にポリアミドオリゴマーを添加混合することによりポリアミドオリゴマーは容易に溶解する。なお、ここで言う低重合合物とは固有

粘度が0.2以下のものを言う。また、該ポリエステル前駆体あるいはその低重合物は、原料のテレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体や脂肪族ジオールを含有していてもさし支えない。

(1)式で表わされる繰り返し単位を有するポリアミドオリゴマーの分子鎖末端は、ポリエステル前駆体との反応性及び溶解性の点で大部分(90%以上)がカルボキシル基あるいはカルボキシル基から誘導されるエステル形成性の基であることが好ましい。カルボキシル基から誘導されるエステル形成性の基としては、メチルエステル、エチルエステル、ヒドロキシエチルエステルなどの低級アルキルエステルやフェノールまたはフェノール誘導体のエステルなどをあげることができる。さらに、ポリアミドオリゴマーを構成するジカルボン酸成分の70モル%以上がテレフタル酸である場合には、分子鎖末端の少なくとも50%に下記(N)式で表わされるフェノール誘導体残基が結合していることが必要であり、またポリアミドオリゴマーの平均重合度も2~5の範囲にあること

が必要である。



R₃, R₄ はいずれか一方が炭素数3~5のアルキル基であり、他方は水素である。R₅ は水素、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わす。

上記の基が分子鎖末端に結合していなかつたり結合割合が50%未満である場合には、ポリエステルとの共重合が困難となる。また、オリゴマーの平均重合度が5を超える場合には、熔融重合法によるポリエステルとの共重合が困難になるので、以下に述べるような特殊な方法を採用する必要がある。すなわち、ポリアミドオリゴマーをジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド等の溶媒に溶解した溶液とポリアルキレンテレフタレートあるいはそのオリゴマーをジメチルスルホキシド等の溶媒に溶解した溶液とを均一に混合し、これを水やアルコールなどの非溶媒と混合

してポリアミドオリゴマーとポリアルキレンテレフタレートあるいはそのオリゴマーとの均一混合固化物を沈殿させる。そしてこの沈殿から溶媒を分離した後、固相重合を行って共重合体を得る。

上記の(N)式で表わされる基は、R₃ または R₄ のいずれか一方が炭素数3~5のアルキル基であることが必要であり、このような置換基が結合することによつてポリアミドオリゴマーの溶解性が向上し、ポリエステル前駆体への溶解が可能になる。炭素数3~5のアルキル基としては、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及び iso-ペンチル基等をあげることができるが、tert-ブチル基が最も好ましい。R₅ は水素、低級アルキル基または低級アルコキシ基である。

ポリアミドオリゴマーを構成するジカルボン酸成分の少なくとも30モル%がフタル酸及び/またはオルソフタル酸である場合には、上述したような制限はなく、分子鎖末端の大部分がカルボキシル基あるいはカルボキシル基から誘導されるエ

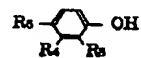
ステル形成性の基であれば充分であるので、共重合体を製造するうえで有利である。

ポリアミドオリゴマーをポリエステル前駆体あるいはその低重合物に溶解せしめた後に行なう重合反応は、通常のポリエステルの重合と同様の条件で行なうことができる。すなわち、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物または亜鉛化合物などを触媒としてポリエステルの融点よりもやや高い温度で減圧下に行なう。また、場合によつてはさらに固相重合などの方法を組み合わせることもできる。重合反応によつてポリエステルの重合及びポリエステルとポリアミドオリゴマーとの縮合反応が起こり、本発明のポリエステルアミド系ブロック共重合体を得られる。添加したポリアミドオリゴマーはそのほとんどが分解反応を伴うことなくポリエステルと共重合されるので、ポリアミドオリゴマーの添加量を調節することによつて任意の組成の共重合体を得ることができる。したがつて、ポリアミドオリゴマーの添加量はポリエステル100重量部

(ポリエステル前駆体を単独で重合した場合に得られるポリエステル量)に対して0.05~25重量部の範囲で行なうのが適当である。また、共重合体中のポリアミドブロックにおけるアミド単位の平均連続繰り返し数は、使用するポリアミドオリゴマーの平均重合度にはほぼ一致する。

ポリアミドオリゴマーの合成はテレフタル酸、イソフタル酸及びオルソフタル酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸のクロライドとピペラジンまたはその環置換誘導体を混合し、反応せしめることにより行なうことができる。反応は適当な溶媒中に行なうのが好ましく、溶媒としては塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素及びベンゼン、n-ヘキサン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリアミドおよびこれらの混合溶媒等をあげることができる。これらの溶媒には反応をスムーズに進めるためにトリエチルアミン、トリ-n-オプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N-エチルピペリジン、

N-エチルモルホリン等の第三級アミンを添加するのが好ましい。なお反応に際して1個あるいは2個の低級脂肪族アルコール、フェノールまたは1個あるいは2個のフェノール誘導体を共存させるかあるいは芳香族ジカルボン酸クロライドモノエステル(1個あるいは2個の低級脂肪族アルコール、フェノールまたは1個あるいは2個のフェノール誘導体とのエステルなどが好ましい)を共存させれば、末端にエステル結合を有するポリアミドオリゴマーを得ることができ、また使用量を適当に選ぶことによつて得られるポリアミドオリゴマーの重合度を調節することができるので便利である。なお、ポリアミドオリゴマーのジカルボン酸成分の70モル多以上がテレフタル酸である場合には、一般式



で表わされるフェノール誘導体あるいは該誘導体とテレフタル酸クロライドとのモノエステルを使用し、ポリアミドオリゴマーの分子鎖末端の50

以上に、前述した一般式(N)で表わされる基を結合させる。

ポリアミドオリゴマーの生成反応は、原料を混合すると同時に速やかに進行し、ポリアミドオリゴマーが得られる。反応温度は室温よりも低温が好ましく、0℃前後が適当である。

上記の芳香族ジカルボン酸クロライドモノエステルは、芳香族ジカルボン酸クロライドとアルコールまたはフェノール類とを反応せしめることにより得られる。反応に際しては、エステル化反応をスムーズに進めるために、トリエチルアミン、トリ-n-オプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N-エチルピペリジン、N-エチルモルホリン等の第三級アミンを添加してもよい。得られた芳香族ジカルボン酸クロライドモノエステルは精製して使用することもできるが、反応生成物をそのまま使用してもよい。この場合反応生成物に芳香族ジカルボン酸クロライドをさらに添加するか、あるいは最初から過剰の芳香族ジカルボン酸クロライドを使用すればただちにピペラジンまた

はその環置換誘導体との反応に供することができるので便利である。芳香族ジカルボン酸クロライドと芳香族ジカルボン酸クロライドモノエステルの使用量は、芳香族ジカルボン酸クロライド1モルに対して芳香族ジカルボン酸クロライドモノエステルを0.1~2.0モルの範囲で使用するのが好ましい。一般に芳香族ジカルボン酸クロライドモノエステルの使用量が多いほど低重合度のポリアミドオリゴマーが得られ、使用量が少ないほど高重合度のものが得られる。反応はほぼ定量的に行なわれるので芳香族ジカルボン酸クロライドとピペラジンまたはその環置換誘導体の使用量は、芳香族ジカルボン酸クロライドを含めた反応系全体における-COCl基とアミノ基がほぼ等量になるように使用するのが好ましい。

ポリエステルとポリアミドオリゴマーが反応して目的とするポリエステルアミド系ブロック共重合体を得られたかどうかの確認は、例えば以下に述べるような方法により行なうことができる。すなわち、得られたポリマーをフェノール/テトラ

クロルエタン混合溶媒に溶解し、ポリマーの非溶媒であるn-ヘプタンを溶液が明瞭な濁りを示すまで加えた後遠心分離機にかけて溶液を二層に分離し、下層の濃厚層を取り出して多量のメタノール中に投入してポリマーを沈殿させる。もし未反応のポリアミドオリゴマーが残存していれば、この操作によつて除去される。次に沈殿させたポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、 $1,630\text{cm}^{-1}$ 付近にビベラジンアミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収が現われていれば、ポリアミドが共重合されていることが確認できる。また、共重合組成については、元素分析による窒素含有量からとめることができる。さらに、アミド単位の平均還元繰り返し数については、原料として用いるポリアミドオリゴマーの重合度から間接的に予想されるが、得られたポリマーの高分解能NMRスペクトル分析より直接もとめることもできる。さらに、ポリマー中にアミド単位がブロック状に共重合されていることは、共重合による融点降下がほとんど認められないこと及びポリマー融液を顕微鏡製

察すると相分離組織が認められることから確認される。

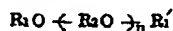
本発明において使用される強化または充填物質(4)としては、タルク、クレイ、カオリン、雲母、アスベスト、ワラストナイト、珪酸カルシウム等の珪酸塩、シリカ、石膏、グラファイト等の無機充填剤、及びガラス繊維、カーボン繊維、グラファイト繊維、金属炭化物繊維、金属窒化物繊維、アラミド繊維、フェノール樹脂繊維等の繊維状強化剤等をあげることができる。これらの強化または充填物質は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、これらはそのまま使用してもよいが、表面処理や集束剤処理をして使用してもよい。上述した強化または充填物質のなかでもガラス繊維あるいはガラス繊維と雲母の組み合わせが、成形物の耐熱性及び機械的性質を顕著に向上せしめるので好ましい。強化または充填物質(4)の使用量は、ポリエステルアミド系共重合体(A)100重量部に対して10~140重量部が適当である。10重量部よりも少ないと充分

な効果が得られず、また140重量部を越えると系の流動性が乏しくなり成形困難となる。

本発明において使用される炭素数7~25のカルボン酸のナトリウム塩もしくはカリウム塩、またはカルボキシル基を含有する重合体のナトリウム塩もしくはカリウム塩(C)としては、ステアリン酸、ベラゴン酸、ペヘン酸等のナトリウム塩もしくはカリウム塩、及びエチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体等のオレフィンとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体のナトリウムまたはカリウム塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体等の芳香族オレフィンと無水マレイン酸との共重合体のナトリウムまたはカリウム塩等をあげることができる。これらのなかでも、カルボキシル基を含有する重合体のナトリウム塩もしくはカリウム塩が、成形時のポリエステル樹脂の粘度低下が少ない点で好ましく使用される。また、上記の共重合体中、オレフィンまたは芳香族オレフィンは共重合体の50~98重量部を占めるものが好ましく、特に好ましいのは

80~98重量部である。また、特に好ましい重合体はエチレン/メタクリル酸共重合体のナトリウム塩である。成分(C)の使用量は、ポリエステルアミド系共重合体(A)100重量部に対して0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部が適当である。20重量部を越えると成形物の機械的性質が低下し、0.05重量部以下では成形性の改良効果が不十分になる。

本発明において使用される一般式



(R_1, R_1' はHまたは低級アルキル基を表わし、 R_2 は炭素数2~4のアルキレン基を表わす。またnは5以上の整数である。)

で表わされるポリアルキレングリコール(2)としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びこれらのモノまたはジアルキルエーテル(例えばモノメチルまたはジメチルエーテル、モノエチルまたはジエチルエーテル、モノプロピルまたはジプロピルエーテル、モノブチルまたはジブチルエー

テル等)をあげることができる。本発明においては、成形時のポリエステルアミド系共重合体の固有粘度の低下が少ない点でポリアルキレングリコールは両末端がアルキルエーテルになつてゐるのが好ましい。片末端だけがエーテル化されたモノアルキルエーテルや、両末端が水酸基のポリアルキレングリコールを使用した場合には成形時のポリエステルアミド系共重合体の固有粘度低下が大きいので、これらを使用するときは、高重合度のポリエステルアミド系共重合体を使用することが必要となる。成分(D)の重合度 n は5以上であることが必要であり、5未満では成形物の表面に成分(D)が浮き出しやすくなるので好ましくない。成分(D)の使用量はポリエステルアミド系共重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部が適当である。10重量部より多くなると成形物の剛性が低下し、また0.1重量部よりも少ないと成形性の改良効果が不充分になるので不適当である。

本発明の組成物は比較的低温でも結晶化速度が

大きいため、汎用熱可塑性樹脂の成形に通常使用される80~100℃程度の成型温度の成形でも、短い成型滞留時間で表面まで均一かつ高度に結晶化した、しかも優れた表面光沢を持つ成形物を得ることができる。そして得られる成形物は高温においても寸法安定性、形状安定性に優れ、反り変形も極めて小さく優れた耐熱性を示す。

本発明の組成物においては、上述した成分以外に、ポリエステル樹脂に普通使用される添加剤、例えば着色剤、離型剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、難燃剤等を含有することができる。

本発明の組成物は、各成分を任意の公知の手段により混ぜ合わせることににより製造される。例えばポリエステルアミド系共重合体を任意の適当な混合機又は回転機中で成分(B)、(C)、(D)と混合し、混合物を熔融押出しするか、あるいはポリエステルアミド系共重合体の重合の最終段階で熔融樹脂に成分(B)、(C)、(D)を混合し、そのまま押出しすることもできる。また、ポリエステルアミド系共重合体に成分(C)、(D)を熔融混練した後、成分(B)を配

合する方法、及び逆に成分(B)を含有するポリエステルアミド系共重合体に成分(C)、(D)を熔融混練する方法も採用できる。

本発明の組成物は、特殊な成形法や反応条件は必要でなく、通常の熱可塑性樹脂の成形に用いられる条件と同様の条件で成形することができる。
 参考例1 (ポリアミドオリゴマーの合成)

300ml四ツ口フラスコに滴下ロート、窒素ガス導入管、凝縮器、攪拌機を取付け、150mlの塩化メチレンを入れ、窒素ガス気流下で室温にて無水ピペラジン0.048モル、カテコール0.012モル、トリエチルアミン10mlを溶解する。塩化テレフタロイル0.030モル、塩化イソフタロイル0.030モルを溶解した塩化メチレン溶液50mlを反応容器中に室温にて30分間攪拌して滴下して加え、さらに30分間室温にて反応を進める。

その後、塩化メチレンを留出除去し、得られた残渣を水で十分に洗浄した後、真空乾燥を行つてポリアミドオリゴマーを得た。

このオリゴマーのプロトンNMRスペクトルにか

いて、 $\delta = 8.0$ ppm 付近に現われるカルボン酸あるいはカルボン酸エステルに隣接するフェニルプロトンの吸収と、 $\delta = 7.0$ ppmから、 $\delta = 8.0$ ppmまでの領域に現われるその他のフェニルプロトンの吸収との強度比よりポリアミドオリゴマーの数平均重合度を求めると、 $\bar{M}_n = 3.0$ であつた。

参考例2 (ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)の合成)

500ml三ツ口フラスコに、ジメチルテレフタレート204g、エチレングリコール150g、酢酸カルシウム0.33gとり、窒素ガス気流下で180℃に加熱し、4時間反応を進めて、BHETを得た。

参考例3 (ポリエステルアミド系共重合体の合成)

200ml三ツ口フラスコに窒素ガス導入管、空気が冷却管、攪拌機を取付け、参考例2で得られたBHET38g、リン酸トリフェニル4g、三酸化アンチモン10gを入れ、窒素ガス気流下で220℃の油浴で加熱して、BHETを熔融させる。この状態で、参考例1で得られた粉末状のポリアミド

オリゴマーをBHETに対し0.5重量部加え、10分間攪拌した。オリゴマーはBHETに溶解し、無色透明な融液となった。その後、油浴温度を220℃に保つたまま、系を徐々に減圧し5mmHgとする。次に油浴温度を280℃まで昇温し、系を0.5mmHg以下に減圧し、この条件下で2時間重合を進めてポリエステルアミド共重合体を得た。フェノール、テトラクロルエタン(1:1 vol)中、25℃で求めた固有粘度(η)は0.89であつた。

得られたポリマーが、ポリエステルとポリアミドの共重合体であることを確認するために以下の実験を行なつた。すなわち、得られたポリマー0.20gを20mlのフェノール/テトラクロルエタン混合溶媒に溶解した溶液を調製し、この溶液にn-ヘプタンを溶液が明瞭な濁りを示すまで加えて(約19ml)遠心分離機にかけ、二層に分離した液の下層を採取した。採取した液を多量のメタノール中に投入してポリマーを沈殿させ、分別して乾燥し、赤外吸収スペクトルを測定した。また、ポリエチレンテレフタレートホモポリマー0.18g

とポリアミドオリゴマー0.020gを20mlのフェノール/テトラクロルエタン混合溶媒に溶解し、同様の処理を行なつて赤外吸収スペクトルを測定した。

本例で得られたポリマーには 1630cm^{-1} にビベラジンアミドのC=O伸縮振動に基づく吸収が認められるのに対し、ポリエチレンテレフタレートのホモポリマーや、これとポリアミドオリゴマーを混合したのみのもので赤外吸収スペクトルにはこのような吸収がみられない。したがつて、ポリアミドオリゴマーをBHETと反応させて得られたポリマーには、ポリアミドが共重合されていることが確認された。

さらに、ポリマーを280℃で融解させて200倍の光学顕微鏡で観察すると、ポリエチレンテレフタレートのホモポリマーについては相分離組織は観察されず、本例で得られたポリマーについては微粒子状の相分離組織が見られた。このことは得られたポリマーがブロック共重合体であることを示すものである。また、ポリアミドブロック含

有量を変えた別の実験からもポリマーの融点が全く低下しないことから、得られたポリマーがブロック共重合体であることが確認される。

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の部はことわりのない限りすべて重量基準である。

実施例1

参考例3で得られたポリエステルアミド系共重合体(固有粘度0.89)100部、エチレン/メタクリル酸共重合体のナトリウム塩(三井ポリケミカル社製サーリン1707)8部、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(ポリエチレングリコール部分の平均分子量1000)3部、ガラス繊維(日東紡績社製CS3PE475、集束ブロードストランド、カット長3mm)50部を予備混合した後、40mmφ押出機(大阪精機工作社製8VSE-40-28型)のホッパーに投入し、シリンダー温度250-275-275-275℃、アダプター温度265℃、ダイ温度265℃で熔融混練しつつ押し出せば、押出しは順調に行なわれ、ガラ

ス繊維の充分に分散されたペレットが得られた。得られたペレットを120℃で15時間減圧乾燥した後、シリンダー温度240-260-280℃、ダイ温度280℃、金型温度90℃に調節された射出成形機(日鋼アングルベルグ社製V-15-75型)により試験片を成形した。低温金型での成形にも拘らず良好な成形性を示した。

成形片の表面平滑性、表面のポリエステルアミド系共重合体の結晶化度(X線分析により測定)を表1に示す。

比較例1

実施例1においてポリエステルアミド系共重合体の代りにポリエチレンテレフタレートのホモポリマー(固有粘度0.85)を用いる以外は実施例1と全く同様にして組成物を得、成形を行つた。低温金型での成形にもかかわらず、良好な成形性を示し、表面平滑性も優れていたが、表面結晶化度においてはポリエステルアミド系共重合体を用いた実施例1の方が上まわつた。

実施例2

表 1

	表面平滑性	晶化度 %	成形後のポリエステル アミド系共重合体の固 有粘度 (g/dL)
実施例 1	○	25	0.68
2	○	30	0.62
3	○	28	0.62
4	○	26	0.66
5	○	28	0.67
比較例 1	○	11	—
2	×	0	0.68
3	×	0	0.67

比較例 2

実施例 1 においてポリエチレングリコールジメチルエーテルの配合量を 0.09 部とする以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。得られた成形物は表面に凹凸が見られ、実用性の乏しいものであつた。

比較例 3

実施例 1 においてエチレン/メタクリル酸共重

実施例 1 においてエチレン/メタクリル酸共重合体のナトリウム塩のかわりにスチアリン酸ナトリウム 0.7 部を使用した以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。得られた成形物の表面平滑性、結晶化度を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において固有粘度 1.01 のポリエステルアミド系共重合体を使用し、ポリエチレングリコールジメチルエーテルのかわりにポリエチレングリコール (平均分子量 1000) 3 部を使用した以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。得られた成形物の諸物性を表 1 に示す。ポリエチレングリコールの両末端がジアルキルエーテルになつていないものを使用した場合にはポリエステルアミド系共重合体の固有粘度の低下が大きい。

実施例 4

実施例 1 においてガラス繊維のかわりに繊維 50 部を用いる以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。得られた成形物の諸物性を表 1 に示す。

重合体のナトリウム塩の配合量を 0.04 部とする以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。比較例 2 と同様に成形物の表面には凹凸が見られた。比較例 4

実施例 1 においてポリエチレングリコールジメチルエーテルの配合量を 11 部とする以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。成形時の樹脂の流動性は良好で、成形物の表面平滑性も良好であつたが、可塑剤の配合量が多い為に剛性の乏しいものであつた。

実施例 5

実施例 1 においてポリエチレングリコールジメチルエーテルとしてポリエチレングリコール部分の平均分子量が 400 のものを 3 部用いる以外は実施例 1 と同じ条件で成形を行なった。成形物の表面平滑性結晶化度を表 1 に示す。

以上、各実施例で説明したごとく、本発明の組成物は 100℃以下という低温の金型を用いる射出成形であつても、表面の樹脂の結晶化度が進みかつ表面平滑性の優れた成形物を与えることがわ

かる。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/869425

Requester's Name: U.K. RAJGURU

Phone No. : 703-308-3224

Fax No. : 703-306-3429

Office Location: CP 3, 4D19

Art Unit/Org. : 1711

Group Director: J. Stone

Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2002-2357

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: Apr 04, 2002

Date Needed By: May 04, 2002

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. ☒ Patent Document No. 59-219365
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 12-10-84
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 5.8.02 (STIC Only)
☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

No (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

STIC USE ONLY

Copv/Search

Processor: KM/HC
Date assigned: 4/5
Date filled: 4/5
Equivalent found: No (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 4.8.02
PTO estimated words: 8030
Number of pages: 30
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: EL
Assigned: _____ Priority: E
Returned: _____ Sent: 4.10.02
Returned: 5.8.02

IV

PTO 02-2357

CY=JP DATE=19841210 KIND=A

PN=59-219365

~~COPOLYESTER~~AMIDE RESIN COMPOSITION
[Poriesteru Amidokei Kyojugotai Jushi Soseibutsu]

Motoo Takayanagi, et al.

*no good now
x*

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. May 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	59219365
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19841210
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	58094666
APPLICATION DATE	(22):	19830527
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C08L 77/12; C08K 3/24, 3/34, 7/14
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTORS	(72):	TAKAYANAGI, MOTOO; MURATA, YOSHIFUMI
APPLICANT	(71):	KURARAY CO., LTD.
TITLE	(54):	COPOLYESTERAMIDE RESIN COMPOSITION
FOREIGN TITLE	[54A]:	Poriesuteru Amidokei Kyojugotai Jushi Soseibutsu

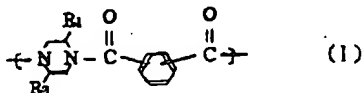
1. Title

Copolyesteramide Resin Composition

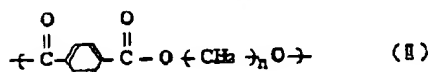
2. Claims

1. A copolyesteramide resin composition comprising:

(A) 100 parts by weight of a copolyesteramide that is a random block copolymer comprising 0.05 to 20 weight % of polyamide blocks composed of amide units represented by the following formula (I):



(wherein R_1 and R_2 are hydrogen or methyl groups) and 99.95 to 80 weight % of polyester blocks composed of ester units represented by the following formula (II):



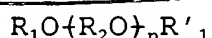
(wherein n is an integer of 2 to 4), said random block copolymer having an intrinsic viscosity of 0.5 or higher and the average number of the consecutive repeating amide units in said polyamide blocks being 2 to 40,

*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

(B) 10 to 140 parts by weight of a reinforcing or filling substance,

(C) 0.05 to 20 parts by weight of a sodium or potassium salt of a carboxylic acid having 7 to 25 carbon atoms or a sodium or potassium salt of a polymer that contains carboxyl groups, and

(D) 0.1 to 10 parts by weight of polyalkylene glycol represented by the formula:



(wherein R_1 and R'_1 are hydrogen or lower alkyl groups, R_2 is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, and n is an integer of 5 or larger.)

2. A composition as set forth in Claim 1, wherein component C is a sodium or potassium salt of a polymer that contains carboxyl groups

3. A composition as set forth in Claim 1, wherein R_1 and R'_1 of component D are lower alkyl groups.

4. A composition as set forth in Claim 1, wherein a minimum 440 of 30 mol % of the dicarboxylic acid residues that constitute the polyamide blocks in component A is isophthalic acid and/or orthophthalic acid residues.

5. A composition as set forth in Claim 5 [sic], wherein the average number of consecutive repeating amide units of the polyamide blocks in component A is 2 to 5.

6. A composition as set forth in Claim 1, wherein 30 mol % or more of the dicarboxylic acid residues that constitute the polyamide blocks in component A is isophthalic acid residues, and the remainder is orthophthalic acid residues.

7. A composition as set forth in Claim 1, wherein the polyamide blocks of component A contribute 0.1 to 5 weight % of the weight of the composition.

8. A composition as set forth in Claim 1, wherein the polyamide blocks of component A contribute 0.2 to 2 weight % of the weight of the composition.

9. A composition as set forth in Claim 1, wherein the diamine residues of the polyamide blocks of component A are piperazine residues.

10. A composition as set forth in Claim 1, wherein the n of the diol residues of the polyester blocks in component A is 2.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention pertains to a filler-reinforced copolyesteramide resin composition having excellent moldability and physical properties. More specifically, it pertains to a novel filler-reinforced copolyesteramide resin composition that demonstrates excellent moldability at a low mold temperature of 100° C or below and that, at the same time, yields molded articles with improved mechanical strengths.

Polyethylene terephthalate (hereinafter referred to as PET) has excellent heat resistance, chemical resistance, mechanical characteristics, and electrical characteristics and are used as fibers, films, etc., in many industrial products. PET reinforced with inorganic fillers, such as glass fibers, etc., in particular, exhibits remarkable improvements in its thermal properties and mechanical properties and has been widely used in the field of engineering plastics, etc., in recent years.

However, it is known that the use of filler-reinforced PET as injection-molding material presents critical weaknesses in its moldability and physical properties due to the crystallization behavior of the PET. More specifically speaking, because PET has a low rate of crystallization at low temperatures, it is difficult to produce highly crystallized products by injection molding at a mold temperature of, for example, 130° C or lower, only yielding molded products with poor surface hardness. Moreover, when the obtained products are used at a temperature higher than the secondary transition point, crystallization progresses, thus causing poor shape stability. In addition, PET does not crystallize uniformly inside a mold, causing surface roughness; thus, it has many problems when used as an injection-molding resin. There is a method according to which shaping is carried out at a mold temperature of 50° C or thereabouts to obtain shaped products in which PET has hardly been crystallized, and the shaped products are

subsequently heat treated. This method, however, has not only poor process efficiency but also shortcomings in that the shaped products are crystallized by the heat treatment, resulting in shrinkage in volume or shape change. Therefore, molding of PET is usually carried out with the use of special-type molding machines that can yield a mold temperature higher than 130° C. Such molding machines are not common, and there is a demand for a PET resin that is suitable for molding with commonly used molding machines, which use a mold temperature below 90 to 110° C.

In an attempt to solve the aforesaid problems, various methods have been proposed to increase the rate of crystallization of PET at low temperatures. Japanese Patent Published Examined Application No. 47-3027 proposes a method according to which gypsum or talc and a diether of polyalkylene glycol are blended in polyester. Although the PET obtained according to this method has improved moldability in comparison with common PETs, the improvement is not satisfactory, and it is still difficult to form with molds with temperatures at 100° C or below. Published Unexamined Application No.54-158452 teaches a method according to which PET is mixed with a sodium or potassium salt of a long-chain aliphatic carboxylic acid or a sodium or potassium salt of an organic polymer having suspended carboxyl groups and an aromatic carboxylic acid ester. According to this method, forming can be carried out with molds with temperatures at 100° C or below, but

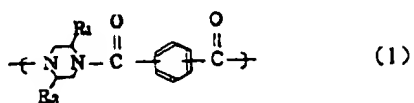
additives readily

vaporize during forming and create white fumes, thus decreasing /441 operability frequently, and, in addition, the surface luster of the resulting shaped articles deteriorates. Various other methods are also proposed, but none has achieved satisfactory effects in moldability improvement.

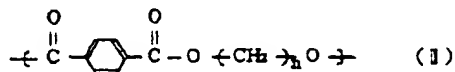
The present inventors conducted extensive research to obtain additives that have a low-temperature-crystallization-promoting effect, which can sufficiently promote the crystallization of a PET even at a mold temperature of 100° C or below, and that are free of the aforesaid shortcomings and, as a result, found that the objectives can be attained by using a copolyesteramide prepared by modifying a PET with a polyamide oligomer having a specific structure in combination with a reinforcing or filling substance, a sodium or potassium salt of a carboxylic acid having 7 to 25 carbon atoms or a sodium or potassium salt of a polymer having carboxyl groups, and a polyalkylene glycol compound, thus achieving the present invention.

That is, the present invention is a copolyesteramide composition comprising:

(A) 100 parts by weight of a copolyesteramide that is a random block copolymer comprising 0.05 to 20 weight % of polyamide blocks composed of amide units represented by the following formula (I):



(wherein R_1 and R_2 are hydrogen or methyl groups) and 99.95 to 80 weight % of polyester blocks composed of ester units represented by the following formula (II):

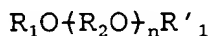


(wherein n is an integer of 2 to 4), said random block copolymer having an intrinsic viscosity of 0.5 or higher and the average number of the consecutive repeating amide units in said polyamide blocks being 2 to 40,

(B) 10 to 140 parts by weight of a reinforcing or filling substance,

(C) 0.05 to 20 parts by weight of a sodium or potassium salt of a carboxylic acid having 7 to 25 carbon atoms or a sodium or potassium salt of a polymer that contains carboxyl groups, and

(D) 0.1 to 10 parts by weight of polyalkylene glycol represented by the general formula:



(wherein R_1 and R'_1 are hydrogen or lower alkyl groups, R_2 is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, and n is an integer of 5 or larger.)

The polyester blocks constituting the copolyesteramide of the present invention are an aromatic polyester obtained from terephthalic acid or ester-forming derivative thereof and a straight-chain aliphatic diol having 2 to 4 carbon atoms, and they

are either polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, or polybutylene terephthalate. Of these, polyethylene terephthalate is preferable because it can yield shaped products having extremely high strength and high elastic modulus. Such an aromatic polyester may be one with up to 20 mol % of the terephthalic acid component and/or diol component substituted with other dicarboxylic acids and/or diols. Examples of such dicarboxylic acids include isophthalic acid, orthophthalic acid, diphenyldicarboxylic acid, diphenoxyethane dicarboxylic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, and dodecanedioic acid. Examples of such diols include neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, diethylene glycol, and polyethylene glycol.

According to this invention, the amide units constituting the polyamide blocks are those whose dicarboxylic acid component is isophthalic acid, orthophthalic acid, or terephthalic acid. The preferred amide units are those in which a minimum of 30 mol % of the dicarboxylic acid component is composed of isophthalic acid and/or orthophthalic acid. Such amide units permit the copolymerization reaction to be effected easily, as will be mentioned later. The diamine component is piperazine or a ring-substituted derivative thereof, some examples of which include methyl piperazine and trans-2,5-dimethyl piperazine. Up to 40 442 mol % of the dicarboxylic acid component constituting the amide

units may be substituted with other dicarboxylic acids, such as oxalic acid, succinic acid, and adipic acid. Up to 10 mol% of the diamine component may be substituted with other diamines, such as o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, p-phenylenediamine, 2,4-toluenediamine, 2,6-toluenediamine, 3,4-toluenediamine, 1,5-naphthylenediamine, 1,8-naphthylenediamine, p,p'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylether, 3,3'-diaminodiphenylsulfone, 4,4'-diaminodiphenylsulfone, isophthalic dihydrazide, terephthalic dihydrazide, and other aromatic diamines; 1,4-cyclohexanediamine and other alicyclic diamines; and hexamethylenediamine and other aliphatic diamines.

According to this invention, the polyamide blocks should be such that the average number of the repeating amide units therein is 2 or larger. If the average number of the repeating units is less than 2, no satisfactory results are produced, and there will not be obtained a copolymer having a high crystallization speed at a low mold temperature. The upper limit of the average number is not specifically limited, but an average number greater than 40 is not preferable because the copolymerization with polyester becomes difficult. As to the polyester blocks, there is no specific limit in the average number of the repeating units; but 20 to 500 is preferable.

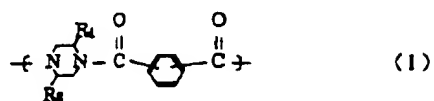
The copolyesteramide of this invention should be composed of 0.05 to 20 % by weight of polyamide blocks and 99.95 to 80 % by

weight of polyester blocks. If the quantity of polyamide blocks is less than 0.05 % by weight, no satisfactory results are produced. A quantity greater than 0.05 % by weight can produce notable effects, and, with a quantity above 0.1 % by weight, the resulting copolymer has almost the same low-temperature crystallization speed regardless of the ratio of copolymerization. It is a main feature of this invention that a marked effect is produced even with a small quantity of polyamide blocks. A quantity of polyamide blocks exceeding 20 % by weight is not desirable because the polycondensation reaction does not progress smoothly, and, consequently, a copolymer with a high degree of polymerization cannot be obtained. Therefore, the polyamide blocks in the copolymer should preferably be in the range of 0.05 to 20 %, more suitably 0.1 to 5 %, and most suitably 0.2 to 2 %, by weight.

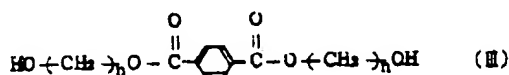
The copolyesteramide of this invention should have an intrinsic viscosity higher than 0.5, when measured in phenol/tetrachloroethane (1/1 by volume) at 25° C. An intrinsic viscosity lower than 0.5 cannot yield a copolymer that has satisfactory qualities in practical use. There is no specific upper limit, but a copolymer having an intrinsic viscosity higher than 2.0 is difficult to produce.

The copolyesteramide of this invention can be produced by the method described in the following. That is, it is produced by dissolving a polyamide oligomer having the repeating unit

represented by formula I and having an average degree of polymerization of 2 to 40

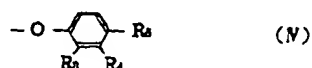


(wherein R_1 and R_2 are hydrogen or methyl groups) in a polyester precursor represented by formula III



(wherein n is an integer of 2 to 4) or a low polycondensate thereof and subsequently by performing a polycondensation reaction. The polyester precursor represented by formula III or a low polycondensate thereof can be produced by the esterification or transesterification of the polyester raw materials, that is, terephthalic acid or an ester-forming derivative thereof and an aliphatic diol. The esterification or transesterification can be carried out under the conditions normally used for the production of polyester. The melt of the resulting polyester precursor or low polycondensate thereof is capable of dissolving the polyamide oligomer easily by simple addition and mixing. The low polycondensate mentioned here is one having an intrinsic /443 viscosity lower than 0.2. It does not pose any problem for the polyester precursor or low polycondensate thereof to contain their raw materials, which are terephthalic acid or an ester-forming derivative thereof or an aliphatic diol.

The polyamide oligomer having the repeating unit represented by formula I should be end-blocked mostly (90% or more) with carboxyl groups or ester-forming groups derived from carboxyl groups. This is preferable from the standpoint of reactivity and miscibility with the polyester precursor. The ester-forming groups derived from carboxyl groups include lower alkyl esters, such as methyl ester, ethyl ester, and hydroxyethyl ester, and esters of phenol or phenol derivatives. In the case wherein more than 70 mol % of the dicarboxylic acid component constituting the polyamide oligomer is terephthalic acid, it is necessary that at least 50% of the terminals of the molecular chains should have phenol derivative residues represented by formula IV below connected to them. In addition, the polyamide oligomer should have an average degree of polymerization of 2 to 5.



(wherein either of R_3 or R_4 is an alkyl group having 3 to 5 carbon atoms while the other is hydrogen, and R_5 is hydrogen, a lower alkyl group, or a lower alkoxy group.)

If the above group is not connected to the end of the molecular chain or if the proportion of the connection is less than 50%, the copolymerization with polyester will be difficult. If the average degree of polymerization of the oligomer exceeds 5, the copolymerization with polyester by melt polycondensation will be

difficult to carry out. In such a case, it is necessary to employ the following special process. Namely, the polyamide oligomer is dissolved in a solvent, such as dimethylacetamide, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, and hexamethylphosphoramide, and polyalkylene terephthalate or an oligomer thereof is dissolved in a solvent, such as dimethylsulfoxide. Both of the resulting solutions are mixed uniformly, and the mixture is mixed with a non-solvent, such as water, alcohol, etc., so that the polyamide oligomer and the polyalkylene terephthalate or oligomer thereof precipitate in the form of a uniform solid mixture. After the separation of solvent, the precipitates undergo solid-phase polycondensation to yield a copolymer.

The group represented by the above formula (IV) should be such that either R_3 or R_4 is an alkyl group having 3 to 5 carbon atoms. Such a substituting group attaching to the end of the molecular chain improves the solubility of the polyamide oligomer and makes it soluble in the polyester precursor. The alkyl group having 3 to 5 carbon atoms includes n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, and iso-pentyl groups. The ideal among them is the tert-butyl group. R_5 is hydrogen, a lower alkyl group, or a lower alkoxy group.

In the case where at least 30 mol % of the dicarboxylic acid component constituting the polyamide oligomer is phthalic [sic]

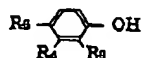
acid and/or orthophthalic acid, the above-mentioned limit is not applied, and it is satisfactory if the terminals of the molecular chains are mostly carboxyl groups or ester-forming groups derived from the carboxyl groups. Therefore, this is advantageous for the production of the copolymer.

The polycondensation reaction, which is performed after the polyamide oligomer has been dissolved in a polyester precursor or low polycondensate thereof, may be performed under the same conditions as for the normal polycondensation of polyesters. Namely, the polycondensation reaction is performed under vacuum at a temperature slightly higher than the melting point of the polyester in the presence of an antimony compound, a titanium compound, a germanium compound, or a zinc compound as a catalyst. The reaction may be combined with solid-state polymerization, if required. The polycondensation reaction brings about the polycondensation of polyester and the condensation of polyester and polyamide oligomer, to yield the polyesteramide block copolymer of this invention. The polyamide oligomer added is mostly copolymerized with polyester without being decomposed. Therefore, it is possible to prepare a copolymer of desired composition by adjusting the quantity of polyamide oligomer added. Usually, the polyamide oligomer is added in an amount of 0.05 to 25 parts by weight for 100 parts by weight of polyester (the quantity of /444 polyester to be obtained when the polyester precursor alone is

polymerized). The average number of consecutive repeating amide units in the polyamide block in the copolymer coincides approximately with the average degree of polymerization of the polyamide oligomer to be used.

The polyamide oligomer can be synthesized by mixing and reacting a chloride of an aromatic dicarboxylic acid selected from terephthalic acid, isophthalic acid, and orthophthalic acid, and piperazine or a ring-substituted derivative thereof. It is desirable to perform the reaction in a proper solvent, such as halogenated hydrocarbons (e.g., methylene chloride, chloroform, dichloroethane, etc.), benzene, n-hexane, dimethylacetamide, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, hexamethylphosphoramide, and mixtures thereof. These solvents should be incorporated with a tertiary amine, such as triethylamine, tri-n-propylamine, tri-n-butylamine, N-ethylpiperidine, and N-ethylmorpholine, so that the reaction proceeds smoothly. In addition, the reaction may be performed in the presence of a monovalent or divalent lower aliphatic alcohol, phenol, or a monovalent or divalent phenol derivative or in the presence of an aromatic dicarboxylic acid chloride monoester (preferably an ester of a monovalent or divalent lower aliphatic alcohol, phenol, or a monovalent or divalent phenol derivative). This permits the production of polyamide oligomer having the terminal ester bond. Moreover, by selecting the quantity properly, it is possible to adjust the degree of

polymerization of the polyamide oligomer. In the case where more than 70 mol % of the dicarboxylic acid component in the polyamide oligomer is terephthalic acid, it is necessary to use a phenol derivative of the general formula:



or a monoester of said derivative and terephthalic acid chloride so that the group represented by the above formula (IV) is connected to more than 50 % of the terminals of the molecular chains of the polyamide oligomer.

The reaction to form the polyamide oligomer proceeds as soon as the raw materials are mixed. The reaction temperature should preferably be lower than room temperature, and more suitably about 0° C.

The above-mentioned aromatic dicarboxylic acid chloride monoester is prepared by reacting an aromatic dicarboxylic acid chloride with an alcohol or phenol. To carry out the esterification reaction smoothly, it is recommended to add a tertiary amine, such as triethylamine, tri-n-propylamine, tri-n-butylamine, N-ethylpiperidine, and N-ethylmorpholine. The resulting aromatic dicarboxylic acid chloride monoester may be used as such or after purification. If an aromatic dicarboxylic acid chloride is added to the reaction product or added in excess initially to the reaction system, it can be readily used for the

reaction with piperazine or a ring-substituted derivative thereof. The aromatic dicarboxylic acid chloride monoester should preferably be used in an amount of 0.1 to 2.0 mol for 1 mol of the aromatic dicarboxylic acid chloride. Generally speaking, the greater the quantity of the aromatic dicarboxylic acid chloride monoester used, the lower the degree of polymerization of the polyamide oligomer. Conversely, the less aromatic dicarboxylic acid chloride monoester that is used, the higher the degree of polymerization of the polyamide oligomer. Since the reaction proceeds almost stoichiometrically, the aromatic dicarboxylic acid chloride and piperazine or ring-substituted derivative thereof should preferably be used in such amounts that $--COCl$ groups and amino groups are nearly equal in the entire reaction system including the aromatic dicarboxylic acid chloride.

Whether the reaction of polyester and polyamide oligomer has formed the intended polyesteramide block copolymer may be confirmed by the following method. Namely, the resulting polymer is dissolved in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane, and /445 then n-heptane, which is a non-solvent for the polymer, is added until the solution becomes apparently cloudy. The solution is then centrifuged to separate it into two layers. The lower thick layer is discharged and placed in a large quantity of methanol to precipitate a polymer. This operation removes unreacted polyamide oligomer, if any. The precipitated polymer is then subjected to

infrared spectrometry. Absorption at the vicinity of 1630 cm^{-1} , which is due to the C=O stretching vibration of piperazineamide, indicates the presence of polyamide. The composition of the copolymer can be determined according to the nitrogen content obtained by elemental analysis. The average number of consecutive repeating amide units can be predicted indirectly from the degree of polymerization of the polyamide oligomer used as a raw material. It can also be obtained directly by a high-resolution NMR spectrum. That the amide units are copolymerized in the form of blocks in the polymer is confirmed by the fact that the melting point decreases very little as the result of copolymerization and that the phase-separated configuration is observed in the polymer melt under a microscope.

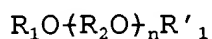
Some examples of the reinforcing or filling substance (B) employed in the present invention include silicates, such as talc, clay, kaolin, mica, asbestos, wollastonite, calcium silicate, etc.; inorganic fillers, such as silica, gypsum, graphite, etc.; and fibrous reinforcements, such as glass fiber, carbon fiber, graphite fiber, metal carbide fiber, metal nitride fiber, Aramid fiber, and phenolic resin fiber. These reinforcing or filling substances may be used individually or in combination of two or more kinds. They may also be used as such or may be surface treated or treated with a sizing agent before use. Of the above-mentioned reinforcing or filling substances, glass fiber or a combination of glass fiber and

mica is preferable because it can improve the heat resistance and mechanical properties of the resulting molded products remarkably. The proportion of the reinforcing or filling substance (B) is 10 to 140 parts by weight for 100 parts by weight of the copolyesteramide (A). A proportion less than 10 parts by weight does not yield sufficient effects, whereas a proportion exceeding 140 parts by weight causes the fluidity of the system to decrease, which makes it difficult to form the resulting composition.

Some examples of the present invention's component C, a sodium or potassium salt of a carboxylic acid having 7 to 25 carbon atoms or a sodium or potassium salt of a polymer containing carboxyl groups include sodium or potassium salts of stearic acid, pelargonic acid, behenic acid, etc.; sodium or potassium salts of copolymers of olefins and acrylic or methacrylic acid, such as an ethylene/methacrylic acid copolymer, ethylene/acrylic acid copolymer, etc.; and sodium or potassium salts of copolymers of aromatic olefins and maleic anhydride, such as a styrene/maleic anhydride copolymer, etc. Of these, sodium or potassium salts of polymers containing carboxyl groups are preferably employed here because the viscosity of the polyester resin when shaped does not decrease much. In the above-mentioned copolymers, the olefins or aromatic olefins contribute preferably 50 to 98 %, better yet, 80 to 98 %, by weight of the copolymer. The ideal polymer here is a sodium salt of ethylene/methacrylic acid copolymer. Component C

should be incorporated in an amount of 0.05 to 20 parts by weight, preferably 0.1 to 10 parts by weight, for 100 parts by weight of the copolyesteramide (A). If this amount exceeds 20 parts by weight, the mechanical properties of the resulting molded article is sacrificed, whereas below 0.05 parts by weight does not improve the moldability as much as desired.

As examples of this invention's polyalkylene glycol (D) of the general formula:



(wherein R_1 and R'_1 are hydrogen or lower alkyl groups, R_2 is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, and n is an integer of 5 or larger), there may be mentioned polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, and their mono- or dialkyl ethers (for example, monomethyl or dimethyl ethers, monoethyl or diethyl ethers, monopropyl or dipropyl ethers, and monobutyl or dibutyl ethers). It is preferable to use a /446 polyalkylene glycol that forms alkyl ethers at both ends because the intrinsic viscosity of the copolyesteramide is then not decreased much at molding. The use of monoalkyl ethers that form ethers at only one end or polyalkylene glycols having hydroxyl groups at both ends results in a substantial reduction in the intrinsic viscosity of the copolyesteramide at molding, and, to avoid this result, it becomes necessary to use a copolyesteramide having a higher degree of polymerization. The degree of

polymerization (n) of component D must not be less than 5. When n is less than 5, component D tends to bleed on the surface of the molding. The proportion of component D is 0.1 to 10 parts by weight, preferably 1 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of copolyesteramide A. When the proportion exceeds 10 parts by weight, the rigidity of the molding is sacrificed. If the proportion is less than 0.1 part by weight, the moldability is not improved as much as desired.

Since the composition according to the present invention shows a high rate of crystallization even at a comparatively low temperature, molding at a mold temperature of about 80 to 100° C, which is commonly used for the molding of general-purpose thermoplastic resins, results in a shaped article well and uniformly crystallized up to the surface layer and having an excellent surface gloss even in a short in-mold residence time. Moreover, the resulting shaped article is not only excellent in dimensional stability and shape stability with a minimum of curling but also shows high heat resistance.

In addition to the above-mentioned components, the compositions of the invention may be formulated with various additives that are commonly used in polyester resins. For example, colors, mold releases, oxidation inhibitors, ultraviolet absorbers, flame retardants and so forth can be incorporated as required.

The compositions of the present invention are formulated by blending the components by any known means. For example, the copolyesteramide is blended with components B, C, and D in any suitable blender or rotary mixer, and the mixture may be melt-extruded, or, at the final stage of the polymerization of the copolyesteramide, components B, C, and D may be added to the melted resin, which is then extruded directly. There are other methods applicable to the invention: for example, a method of melt-kneading components C and D in the copolyesteramide and subsequently mixing component B into the mixture and a method wherein components C and D are melt-kneaded in the copolyesteramide that contains component B.

The compositions of the present invention do not require special molding methods or reaction conditions and can be molded under conditions similar to those used for the molding of common thermoplastic resins.

Reference Example 1 [Synthesis of Polyamide Oligomer]

In a 300-ml four-neck flask equipped with a dropping funnel, nitrogen gas inlet, reflux condenser, and stirrer was placed 150 ml of methylene chloride. In the methylene chloride were dissolved 0.048 mol of anhydrous piperazine, 0.012 mol of catechol, and 10 ml of triethylamine in a nitrogen stream at room temperature. 50 ml of methylene chloride solution containing 0.030 mol of terephthaloyl chloride and 0.030 mol of isophthaloyl chloride was

added drop by drop to the flask for 30 minutes at room temperature. The reaction was carried out at room temperature for 30 minutes.

Thereafter, the methylene chloride was distilled away, and the resulting residue was washed thoroughly with water and vacuum dried to yield a polyamide oligomer.

This polyamide oligomer was found to have an average degree of polymerization $n=3.0$ by proton NMR spectrum in which the absorption of phenyl proton adjacent to the carboxylic acid or carboxylic ester that appears in the neighborhood of $\delta=8.0$ ppm was compared with the absorption of other phenyl protons that appears in the region of $\delta=7.0$ ppm to $\delta=8.0$ ppm.

Reference Example 2 [Synthesis of bis- β hydroxyethyl terephthalate (BHET)]

In a 500-ml three-neck flask were placed 204 g of dimethyl terephthalate, 150 g of ethylene glycol, and 0.33 g of calcium acetate, and the reactants were heated to 180° C in a nitrogen stream to carry out the reaction for 4 hours, thereby obtaining BHET.

Reference Example 3 [Synthesis of Copolyesteramide]

In a 200-ml three-neck flask equipped with a nitrogen gas inlet, air condenser, and stirrer were placed 38 g of the BHET obtained in Reference Example 2, 4 mg of triphenyl phosphate, and 10 mg of antimony trioxide, and the reactants were heated at 220° C in a nitrogen stream using an oil bath so that the BHET was melted.

In this condition, the powdery polyamide oligomer prepared in Reference Example 1 was added in an amount of 0.5 % by weight of the BHET and stirred for 10 minutes. The oligomer was /447 dissolved in the BHET, and the reactants became a colorless transparent melt. Thereafter, the reaction system was evacuated slowly to 5 mmHg while keeping the oil bath at 220° C. Then the oil bath was heated to 280° C, and the reaction system was evacuated to below 0.5 mmHg. Under this condition, polymerization was carried out for 2 hours to yield the copolyesteramide. Its intrinsic viscosity (η) measured in phenol and tetrachloroethane (1:1 by volume) at 25° C was 0.89.

In order to confirm that the resulting polymer is a copolymer of polyester and polyamide, the following experiment was carried out. 0.20 g of the obtained polymer was dissolved in 20 ml of mixed solvent of phenol/tetrachloroethane. About 19 ml of n-heptane was added to this solution until the solution became apparently cloudy. The solution was then centrifuged to separate it into two layers. The lower layer was collected and poured into a large amount of methanol to precipitate the polymer. After filtration and drying, the polymer was subjected to infrared spectrometry. For comparison, 0.18 g of polyethylene terephthalate homopolymer and 0.020 g of polyamide oligomer were dissolved in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane. The resulting solution was treated in the same way as above, and the separated polymer was

subjected to infrared spectroscopy.

The polymer obtained in this example showed absorption at 1630 cm^{-1} , which was due to the C=O stretching vibration of piperazineamide, whereas the polyethylene terephthalate homopolymer or a simple mixture of this and a polyamide oligomer did not show such absorption in their infrared absorption spectrum. Thus, it was confirmed that the polymer prepared by reacting the polyamide oligomer with BHET contained copolymerized polyamide.

Furthermore, the polymer was melted at 280° C , and the melt was observed under an optical microscope of 200 magnifications. In the case of the polyethylene terephthalate homopolymer, the phase-separated configuration was not observed, whereas, in the case of the polymer obtained in this example, the fine grainy phase-separated configuration was observed. These observation results indicate that the resulting polymer was a block copolymer. In addition, the fact that the melting point of the polymer did not fall at all even when the content of the polyamide block was varied suggests that the resulting polymer was a block copolymer.

The following illustrates the present invention further, referring to working examples. Unless otherwise indicated, all parts are by weight.

Working Example 1

After 100 parts of the copolyesteramide (intrinsic viscosity: 0.89) obtained in Reference Example 3, 8 parts of a sodium salt of

an ethylene/methacrylic copolymer (Sarlin 1701, a product of Mitsui Polychemical Co.), 3 parts of polyethylene glycol dimethylether (average molecular weight of the polyethylene glycol moiety: 1000), and 50 parts of glass fiber (CS3PE475, a product of Nitto Boseki Co., sized chopped strand, cut length: 3 mm) were premixed, the mixture was charged into the hopper of a 40 mm-diameter extruder (Model 8VSE-40-28, a product of Osaka Seiki Kosakusha). The mixture was melted and extruded at a cylinder temperature of 250-275-275-275° C, an adaptor temperature of 265° C, and a die temperature of 265° C. The extrusion was conducted smoothly, and pellets in which glass fibers were well dispersed were obtained. After the obtained pellets were vacuum-dried at 120° C for 15 hours, test pieces were formed with an injection molding machine (Model V-15-75, a product of Nikko Ankerberg Co.) that was set at a cylinder temperature of 240-260-280° C, a die temperature of 280° C, and a mold temperature of 90° C. In spite of being formed with a low-temperature mold, the test piece showed good moldability.

The surface smoothness of the test pieces and the degree of crystallinity (measured by X-ray analysis) of the copolyesteramide at the surface are set forth in Table 1.

Comparative Example 1

Except that the copolyesteramide in Working Example 1 was replaced with a polyethylene terephthalate photopolymer (intrinsic viscosity: 0.85), a composition was prepared and shaped in the same

manner as in Working Example 1. In spite of being formed with a low-temperature mold, the test piece showed good moldability, but the degree of crystallinity at the surface was better in Working Example 1, which used the copolyesteramide.

Working Example 2

Except that the sodium salt of ethylene/methacrylic acid /448 copolymer in Working Example 1 was replaced with 0.7 parts of sodium stearate, the shaping was conducted in the same conditions as those in Working Example 1. The surface smoothness and degree of crystallinity of the obtained molded article are set forth in Table 1.

Working Example 3

Except that a copolyesteramide having an intrinsic viscosity of 1.01 was used and that the polyethylene glycol dimethyl ether in Working Example 1 was replaced with 3 parts of polyethylene glycol (average molecular weight: 1000), the shaping was conducted under the same conditions as those in Working Example 1. The physical properties of the obtained molded article are set forth in Table 1. When polyethylene glycol whose terminals were not formed into dialkyl ethers was used, the intrinsic viscosity of the resulting copolyesteramide decreased significantly.

Working Example 4

Except that the glass fiber in Working Example 1 was replaced with 50 parts of mica, the shaping was conducted under the same

conditions as those in Working Example 1. The physical properties of the obtained molded article are set forth in Table 1.

TABLE 1

	Surface Smoothness	Degree of Crystallinity (%)	Intrinsic Viscosity of Copolyesteramide After Molding (g/dl)
Working Example 1	O	25	0.68
2	O	30	0.62
3	O	28	0.62
4	O	26	0.66
5	O	28	0.67
Comparative Example 1	O	11	--
2	X	0	0.68
3	X	0	0.67

Comparative Example 2

Except that the incorporated quantity of polyethylene glycol dimethylether in Working Example 1 was changed to 0.09 part, the shaping was conducted under the same conditions as those in Working Example 1. The obtained molded article had uneven surfaces and was not suitable for practical use.

Comparative Example 3

Except that the incorporated quantity of the sodium salt of ethylene/methacrylic acid copolymer in Working Example 1 was changed to 0.04 part, the shaping was conducted under the same conditions as those in Working Example 1. As in Comparative Example 2, the obtained molded article had uneven surfaces.

Comparative Example 4

Except that the incorporated quantity of polyethylene glycol dimethylether in Working Example 1 was changed to 11 parts, the

shaping was conducted under the same conditions as those in Working Example 1. The flowability of the resin at the time of molding was good, and the surface smoothness of the molded article was also good. However, because the plasticizer was used too much, the product lacked rigidity.

Comparative Example 5

Except that the polyethylene glycol dimethylether in Working Example 1 was replaced with 3 parts of polyethylene glycol dimethylether whose polyethylene glycol moiety had an average molecular weight of 400, the shaping was conducted under the same conditions as those in Working Example 1. The surface smoothness and degree of crystallinity of the molded article are set forth in Table 1.

As explained using the working examples, even with injection molding that employs molds at a low temperature of 100° C or below, the degree of crystallinity of the compositions of the present invention progresses at the resin surface, and they yield molded articles with excellent surface smoothness.